۱) فرایند حجم ثابت: در این فرایند ظرفیت گرمایی را با C_v نشان میدهند.

در حالت حجم ثابت $pdv = 0$ است. در نتیجه: $\delta Q = du$

$$C_v = \frac{1}{m} \times \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{du}{dT} \right)_v$$

(در حجم ثابت)

۲) فرایند فشار ثابت: در این فرایند ظرفیت گرمایی را با C_p نشان میدهند.

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p$$

$$\delta Q_p = dH$$ (می‌دانیم)

$$\Rightarrow C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

اصولاً ظرفیت گرمایی مواد برحسب دما در کتاب های ترمودینامیکی وجود دارد.

قانون اول ترمودینامیک بصورت معادله شدت δ

گاهی اوقات لازم است قانون اول ترمودینامیک بصورت معادله شدت بیان شود که بیان کننده ی شدت لحظه ای یا متوسط عبور انرژی بصورت حرارت و کار از مرزهای سیستم و شدت تغییر انرژی سیستم است. فاصله ی زمانی δt را در نظر می گیریم که طی آن δQ حرارت از مرزهای سیستم عبور می‌کند و مقدار δw کار انجام می شود و انرژی کل های سیستم به اندازه ی Δu و ΔKE و ΔPE تغییر می‌کند.

قانون اول ترمودینامیک: $\delta Q - \delta w = \Delta u + \Delta KE + \Delta PE$

$$\delta Q = \Delta u + \Delta KE + \Delta PE + \delta w$$ ⟵ طرفین تقسیم بر δt

طرفین تقسیم بر δt →

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = \frac{\Delta U}{\delta t} + \frac{\Delta KE}{\delta t} + \frac{\Delta PE}{\delta t} + \frac{\delta W}{\delta t}$$

از طرفین حد می‌گیریم وقتی $\delta t \to 0$ →

$$\lim_{\delta t \to 0} \frac{\delta Q}{\delta t} = \dot{Q}$$

شدت انتقال حرارت

$$\lim_{\delta t \to 0} \frac{\delta W}{\delta t} = \dot{W}$$

شدت انتقال کار (توان)

$$\lim_{\delta t \to 0} \frac{\Delta U}{\delta t} = \frac{dU}{dt} \quad , \quad \lim_{\delta t \to 0} \frac{\Delta (KE)}{\delta t} = \frac{d(KE)}{dt}$$

$$\lim_{\delta t \to 0} \frac{\Delta (PE)}{\delta t} = \frac{d(PE)}{dt}$$

$$\dot{Q} = \frac{dU}{dt} + \frac{d(KE)}{dt} + \frac{d(PE)}{dt} + \dot{W}$$

$$\boxed{\dot{Q} = \frac{dE}{dt} + \dot{W}}$$

قانون اول ترمودینامیک به صورت معادله شدت:

۵) هم‌ارزی جرم: طبق فرضیه نسبیت جرم و انرژی از طریق رابطه زیر در ارتباط هستند:

$$E = mc^2$$

c → سرعت نور

m → جرم

E → انرژی

می‌دانیم طبق قانون اول ترمودینامیک $Q - W = \Delta E$ یعنی اگر به سیستم Q حرارت بدهیم و W کار از آن خارج کنیم انرژی سیستم به اندازه‌ی ΔE تغییر می‌کند. حال می‌خواهیم بدانیم در اثر تغییر انرژی، آیا جرم سیستم تغییر می‌کند؟ مطلب فوق را با یک مثال بررسی می‌کنیم:

مثال: با احتراق 1kg سوخت هیدروکربنی حدود 2900kJ انرژی از سیستم منتقل می‌شود تا دمای سیستم ثابت باقی بماند. می‌خواهیم بدانیم در اثر تغییر انرژی سیستم، جرم چقدر تغییر می‌کند؟

حل: $Q - W = U_2 - U_1 \rightarrow -2900 - 0 = U_2 - U_1 = \Delta E$

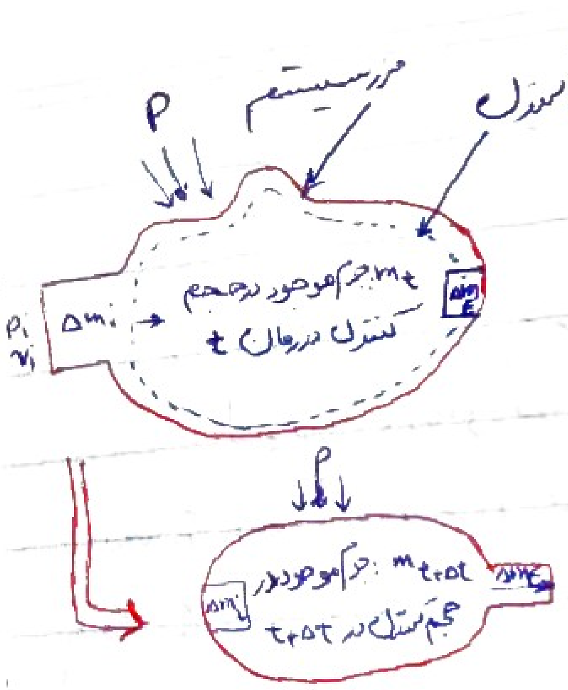
تغییر جرم در سیستم طبق معادله انیشتین: $E = mc^2 \rightarrow 2900 = m \times (2.9979 \times 10^3) \rightarrow m = 3.23 \times 10^{-11}\ kg$

بنابراین تغییر جرم در سیستم داریم اما ناچیز و از آن صرف نظر می‌کنیم.

قانون بقای جرم برای حجم کنترل:

- حجم کنترل حجمی است در فضا که برای تحلیل یا مطالعات خاصی در نظر گرفته می‌شود و معمولاً به گونه‌ای است که مناسب‌ترین تحلیل را که باید صورت بگیرد بدست می‌آورد.
- اندازه و شکل حجم کنترل دلخواه است.
- سطح کنترل می‌تواند ثابت یا متحرک باشد و انبساط نیز داشته باشد.
- سطح کنترل نسبت به یک سیستم مختصات تعریف می‌شود.
- جرم، حرارت و کار می‌توانند از سطح کنترل عبور کنند و جرم موجود در حجم کنترل نیز مانند سایر خواص ماده می‌تواند با گذشت زمان تغییر کند، یعنی سیستم باز است.

یک حجم کنترل در نظر می‌گیریم که در فاصله زمانی Δt
جرم Δm_i به حجم کنترل وارد و جرم Δm_e از آن خارج می‌شود.



الف) سیستم و حجم کنترل در زمان t

ب) سیستم و حجم کنترل در زمان $t+\Delta t$

قانون بقای جرم:

$$m_t + \Delta m_i = m_{t+\Delta t} + \Delta m_e$$

$$\Longrightarrow \underbrace{\Delta m_i - \Delta m_e}_{} = \underbrace{m_{t+\Delta t} - m_t}_{}$$

جرم خالص ورودی به حجم کنترل در فاصله زمانی Δt — افزایش جرم حجم کنترل در فاصله زمانی Δt

$$\Longrightarrow (m_{t+\Delta t} - m_t) + (\Delta m_e - \Delta m_i) = 0$$

طرفین تقسیم بر Δt

$$\Longrightarrow \left(\frac{m_{t+\Delta t} - m_t}{\Delta t}\right) + \frac{\Delta m_e}{\Delta t} - \frac{\Delta m_i}{\Delta t} = 0$$

$$\Longrightarrow \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{m_{t+\Delta t} - m_t}{\Delta t}\right) + \lim_{\Delta t \to 0}\frac{\Delta m_e}{\Delta t} - \lim_{\Delta t \to 0}\frac{\Delta m_i}{\Delta t} = 0$$

ادامه $\Longrightarrow \dfrac{dm_{c.v}}{dt} + \dot{m}_e - \dot{m}_i = 0$

$\dot{m}_i$: دبی لحظه‌ای جریان جرم ورودی به حجم کنترل

← مقدار ماده‌ای که در واحد زمان از واحد سطح عبور می‌کند.

$\dot{m}_e$: دبی لحظه‌ای جریان جرم خروجی از حجم کنترل

$m_{c.v}$: جرم موجود در حجم کنترل

← volume (حجم) ← control (کنترل)

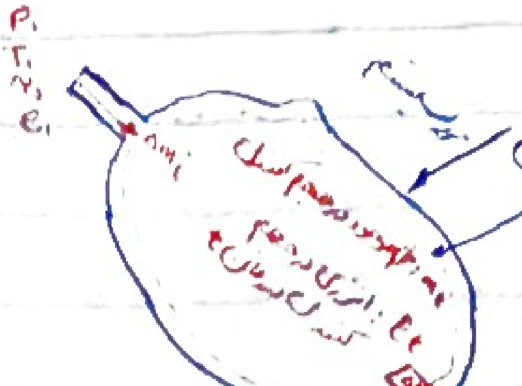
$\Rightarrow \dot{m}_i - \dot{m}_e = \dfrac{dm_{c.v}}{dt}$

در عمل ممکن است چندین ناحیه برروی سطح کنترل وجود داشته باشد که ورود و خروج جرم از آنها صورت گیرد بنابراین معادله فوق بصورت زیر نوشته می‌شود:

قانون بقای جرم در حجم کنترل:

$$\sum \dot{m}_i - \sum \dot{m}_e = \frac{dm_{c.v}}{dt}$$

قانون اول ترمودینامیک برای حجم کنترل (سیستم باز)



الف) حجم کنترل در زمان t

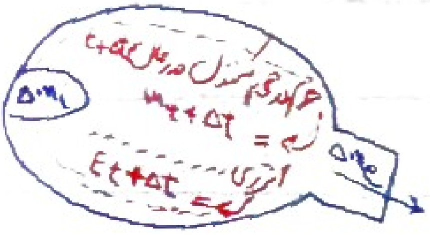
میزان انتقال حرارت به سیستم در زمان Δt = ΔQ

کاری که از سطح کنترل عبور می‌کند = $\Delta W_{c.v}$

جرم سیستم در زمان t = $m_t + \Delta m_i$

انرژی سیستم در زمان t = $E_t + e_i \Delta m_i$

(انرژی واحد جرم ← e_i)



باز حجم کنترل در زمان $t+\Delta t$

جرم سیستم در زمان $t+\Delta t$ = $m_{t+\Delta t} + \Delta m_e$ ~~$m_{t+\Delta t}$~~

انرژی سیستم در زمان $t+\Delta t$ = $E_{t+\Delta t} + e_e \Delta m_e$

فرض می‌کنیم Δm_i و Δm_e یعنی جرم های ورودی و خروجی دارای خواص یکنواخت هستند و کار انجام شده توسط این سیستم در این فرایند ΔW است. شامل کار جرم های Δm_i و Δm_e که از سطح کنترل عبور می‌کنند و به کار جریان مرسوم هستند و همچنین کار حجم کنترل که به ΔW_{cv} مرسوم است و شامل همه انواع کار از قبیل کارهای انبساطی، الکتریکی، مغناطیسی، کار پره‌های چرخشی و ... می‌شود. مقدار حرارت عبوری از سیستم در زمان Δt برابر ΔQ است.

انرژی سیستم در زمان t : $E_1 = E_t + e_i \Delta m_i$

انرژی سیستم در زمان $t+\Delta t$: $E_2 = E_{t+\Delta t} + e_e \Delta m_e$

تغییر انرژی سیستم در زمان Δt : $E_2 - E_1 = E_{t+\Delta t} + e_e \Delta m_e - E_t - e_i \Delta m_i$

(1) $E_2 - E_1 = (E_{t+\Delta t} - E_t) + (e_e \Delta m_e - e_i \Delta m_i)$

جریان خالص انرژی عبوری از مرز سیستم

جلسه ۵

قانون اول ترمودینامیک $Q - W = \Delta E$

کار انجام شده روی جرم Δm_i = $P_i v_i \Delta m_i$

کار انجام شده روی جرم Δm_e = $P_e v_e \Delta m_e$

سایر کارهای انجام شده = ΔW_{cv}

کل کار سیستم $\Delta W = \Delta W_{cv} + P_e v_e \Delta m_e - P_i v_i \Delta m_i$ (۲)

می‌دانیم: $\Delta Q - \Delta W = dE$

تقسیم بر Δt $\longrightarrow$ $$\frac{\Delta Q}{\Delta t} - \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{dE}{dt}$$

(۱), (۲) $\longrightarrow$ $$\frac{\Delta Q}{\Delta t} - \frac{\Delta W_{cv}}{\Delta t} - \frac{P_e v_e \Delta m_e}{\Delta t} + \frac{P_i v_i \Delta m_i}{\Delta t} =$$

$$= \frac{E_{t+\Delta t} - E_t}{\Delta t} + \frac{e_e \Delta m_e - e_i \Delta m_i}{\Delta t}$$

(۳) $$\frac{\Delta Q}{\Delta t} + \frac{\Delta m_i}{\Delta t}(e_i + P_i v_i) = \frac{E_{t+\Delta t} - E_t}{\Delta t} + \frac{\Delta m_e}{\Delta t}(e_e + P_e v_e) + \frac{\Delta W_{cv}}{\Delta t}$$

می‌دانیم: $e = \frac{E}{m}$ $\quad e + Pv = u + \frac{V^2}{2} + gz + Pv$ ← حجم (سرعت: V)

$$= u + Pv + \frac{V^2}{2} + gz \quad (۴)$$

($u + Pv$ = h آنتالپی)

در رابطه (۲) به جای $e+Pv$ ، رابطه (۴) را قرار می دهیم 8

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} + \frac{\Delta m_i}{\Delta t}\left(h_i + \frac{V_i^2}{2} + gz_i\right) = \frac{(E_{t+\Delta t} - E_t)}{\Delta t} + \frac{\Delta m_e}{\Delta t}\left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + gz_e\right)$$

$$+ \frac{\Delta W_{c.v}}{\Delta t}$$

Δt را به سمت صفر میل می دهیم و از طرفین حد می گیریم.

$$\dot{Q}_{c.v} + \sum \dot{m}_i\left(h_i + \frac{V_i^2}{2} + gz_i\right) = \frac{dE_{c.v}}{dt} + \sum \dot{m}_e\left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + gz_e\right) + \dot{W}_{c.v}$$

← قانون اول ترمودینامیک به صورت معادله شدت برای یک سیستم باز

$$\dot{Q}_{c.v} - \dot{W}_{c.v} = \frac{dE_{c.v}}{dt} + \sum \dot{m}_e\left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + gz_e\right) - \sum \dot{m}_i\left(h_i + \frac{V_i^2}{2} + gz_i\right)$$

$\dot{Q}_{c.v}$: شدت انتقال حرارت از مرزهای حجم کنترل

$\dot{W}_{c.v}$: شدت کار (توان) عبوری از مرزهای حجم کنترل

$\frac{dE_{c.v}}{dt}$: تغییرات انرژی حجم کنترل در واحد زمان

جریان خالص انرژی عبوری از مرزهای سیستم توسط جرم های ورودی و خروجی

فصل چهارم : ارتباط بین فشار ، حجم ، دما و مقدار جرم برای سیالات

ارتباط بین P ، V ، T ، m سیالات توسط معادلاتی به نام معادلات حالت مشخص می‌شود. برای هر سیال خالص همگن در حالت تعادل دما به طور ثابت در حجم ثابت یک معادله حالت وجود دارد.

$$f(P, T, V) = 0$$

مثل معادله حالت گازهای ایده‌آل

$$PV = nRT$$

(P: فشار ، V: حجم ، n: تعداد مول ، R: ثابت جهانی گازها ، T: دما)

$$R = 1.987 \frac{cal}{mol \cdot K} = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} = 0.082 \frac{lit \cdot atm}{mol \cdot K} = 82 \frac{cm^3 \cdot atm}{mol \cdot K}$$

گاز ایده‌آل : از نظر میکروسکوپی گازهای ایده‌آل ۲ خصوصیت زیر را دارند :

۱. انرژی بین مولکولی یا (بین اتمی) مولکول‌های گازهای ایده‌آل نسبت به انرژی جنبشی آنها بسیار کمتر است.

$$\frac{E_b}{E_k} = 0$$

(E_b: انرژی پیوندی ، E_k: انرژی جنبشی)

۲. حجم یک مولکول گاز نسبت به حجم کل گاز قابل صرف‌نظر کردن است.

$$\frac{V_m}{V_t} = 0$$

(V_m: حجم یک مولکول گاز ، V_t: حجم کل)

نکته : در دماهای بالا و فشارهای پایین رفتار گازها به سمت گاز ایده‌آل میل می‌کند.

انحراف از رفتار ایده‌آل: اغلب گازها تحت شرایط فشار و دمای معمولی رفتار غیر ایده‌آلی دارند، انحراف از رفتار ایده‌آل را با ضریبی به نام ضریب تراکم پذیری (Z) نشان می‌دهند.

ضریب تراکم پذیری (Z): Z برابر است با حجم حقیقی گاز به حجم گاز اگر گاز ایده‌آل می‌بود

$$Z = \frac{V}{V_{id}}$$

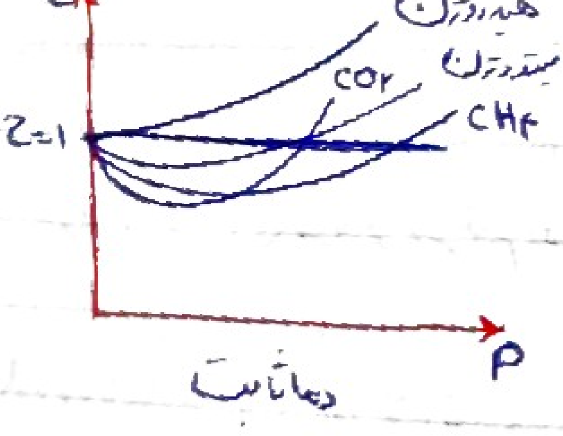
می‌دانیم: $PV = nRT$

$$n=1 \Rightarrow V_{id} = \frac{RT}{P}$$

$$Z = \frac{V}{\frac{RT}{P}} = \frac{PV}{RT}$$

* برای گازهای ایده‌آل، $Z=1$ است و برای گازهای غیر ایده‌آل Z تابعی از دما و فشار است.

نمودار زیر تابعیت Z از P برای برخی از گازها در دمای ثابت را نشان می‌دهد:



در فشارهای کم، رفتار گازها به سمت گازهای ایده‌آل میل می‌کند به همین دلیل در فشارهای حدود صفر تمام نمودارهای فوق به سمت 1 میل می‌کند.

فرض جرم ثابت است

می‌دانیم معادله حالت رابطه بین پارامترهای حالت یعنی P ـ V ـ T ـ (V) است.
بطور کلی می‌توان یک معادله حالت را برای هر یک از کمیت‌ها برحسب دو کمیت دیگر حل کرد. (جرم ثابت)

$$v = f(P , T)$$

(1) $$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP$$

مشتقات جزئی رابطه‌ی فوق مفاهیم فیزیکی زیر را دارند.

۱) ضریب انبساط حجمی یا β :

(2) $$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

۲) ضریب تراکم همدما یا K :

(3) $$K = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

(۲) و (۳) را در رابطه‌ی (۱) جایگزین می‌کنیم :

(4) $$\frac{dv}{v} = \beta dT - K dP$$

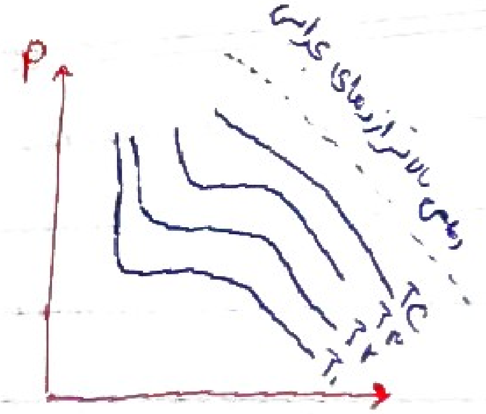
در نمودار

مایعات ها β و K کوچک هستند همین دلیل معمولاً مایعات را تحت عنوان سیال غیرقابل تراکم تعبیر می‌کنند.

از رابطه‌ی (۴) انتگرال می‌گیریم :

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \beta(T_2 - T_1) - K(P_2 - P_1)$$

با فرض β ثابت :
" K " " :



معادله ویریال:

همدما

برای هر خط ایزوترم حتی خط 1 در منحنی $P.V$ دماهای T_1 (زیر دماهای بحرانی) با افزایش فشار حجم کاهش می‌یابد. ویریال نشان داد حاصلضرب P در V را می‌توان به صورت یک سری با سری توانی از P به صورت زیر نوشت.

$$P.V = a + bP + cP^2 + dP^3 + \dots$$

$$b = a \times B' \quad , \quad c = a \times C' \quad , \dots$$

$$P.V = a + a \times B'P + a \times C'P^2 + \dots$$

$$P.V = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (1)$$

داده‌های تجربی نشان می‌دهد که در فشارهای کم حذف جملات بعد از جمله دوم با تقریب خوبی امکان پذیر است.

• a برای تمام گازها ثابت است ولی B' و C'، ... برای گازهای مختلف متفاوت است.

$$\lim_{P \to 0} (PV) = a$$

با توجه به داده‌های تجربی، $a = RT$ است.

پس رابطه ① به صورت زیر در می‌آید:

$$PV = RT(1 + B'P + C'P^2 + \dots)$$

$$\frac{PV}{RT} = (1 + B'P + C'P^2 + \dots)$$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

سری فشار ویریال:

سری حجم دیریال :

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

جلسه ۹

فرایندهای برگشت پذیر گاز ایده آل :

الف) فرایند حجم ثابت :

$dv = 0 \longleftrightarrow w = 0$

قانون اول ترمو $\Delta u = Q - w \rightarrow \Delta u = Q$

می‌دانیم $du = C_v dT \xrightarrow{\text{انتگرال}} \Delta u = \int C_v dT$

برای گازهای ایده آل C_v تابع دما است و چون گاهی اوقات مقداری ثابت است پس با رابطه‌ی می‌توان Δu را حساب کرده و $\Delta u = Q$ است.

ب) فشار ثابت :

می‌دانیم $dH = C_p dT$

$\Delta H = \int C_p dT \quad , \Delta H = Q_p$

قانون اول ترمودینامیک

$\rightarrow \Delta u = Q - w \quad$ یا $\quad du = \delta Q - \delta w$

جایگذاری $\rightarrow C_v dT = dH - P dv \rightarrow C_v dT = C_p dT - R dT$

$\Rightarrow C_p - C_v = R$

می‌دانیم گاز ایده آل است $\rightarrow Pv = RT \rightarrow P = \frac{RT}{v}$

$\rightarrow Pv = RT \rightarrow P dv = R dT$

★ در گازهای ایده آل همیشه $C_p - C_v = R$ است و این رابطه بستگی به نوع گاز ندارد.

$\Delta U = Q - W$

حالا ایزوترم یا دما ثابت یا هم دما

$dU = C_v dT \xRightarrow{dT=0} dU = 0$ یا ΔU برای گازهای ایده‌آل همیشه صادق است

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

$$PV = RT$$

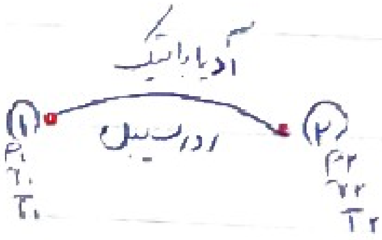
$$P = \frac{RT}{V}$$

$$W \overset{\text{رورسیبل}}{=} \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V}\,dV$$

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Longrightarrow Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

حالا آدیاباتیک و بی‌دررو



$$Q = 0$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$\rightarrow \Delta U = -W$$

$$dU = \delta Q - \delta W \Longrightarrow dU = -\delta W$$

$$C_v dT = -P dV$$

$P = \frac{RT}{V}$ گاز ایده‌آل است

$$C_v dT = -P dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} \quad (1)$$

… نسبت: $\gamma = \dfrac{C_p}{C_v}$

می‌دانیم: $C_p - C_v = R$

$C_p = C_v + R$

$\gamma = \dfrac{C_v + R}{C_v} = 1 + \dfrac{R}{C_v}$

$\Rightarrow \dfrac{R}{C_v} = \gamma - 1$ (۲)

(۱) و (۲): $\dfrac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \cdot \dfrac{dv}{v}$

[illegible] $\Rightarrow \ln \dfrac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \dfrac{v_2}{v_1}$

$\ln \dfrac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \dfrac{v_1}{v_2}$

$\ln \dfrac{T_2}{T_1} = \ln \left(\dfrac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma - 1}$

$\Rightarrow \dfrac{T_2}{T_1} = \left(\dfrac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma - 1}$ (۳)

رابطه بین دما و حجم نقاط ابتدایی و انتهای یک فرایند
آدیاباتیک در سیلندر گاز ایده‌آل

می‌دانیم: $Pv = RT \rightarrow T = \dfrac{Pv}{R}$ (۴)

(۳) و (۴)

$$\frac{\frac{P_2 V_2}{R}}{\frac{P_1 V_1}{R}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\Longrightarrow P_2 V_2 \times V_2^{\gamma-1} = P_1 V_1 \times V_1^{\gamma-1}$$

$$\Longrightarrow \boxed{P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}}$$

و (۱) رابطه‌ی بین فشار و حجم نقاط ابتدایی و انتهای در یک فرایند آدیاباتیک رورسیبل گاز ایده‌آل

کار فرایند آدیاباتیک را می‌توان از رابطه‌ی زیر بدست آورد:

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = -\Delta U = -C_v (T_2 - T_1)$$

مقدار γ (گاما) برای گازهای تک اتمی ۱٫۶۷ است.

درمورد گازهای تک اتمی ایده‌آل مثل (Ne , Ar , ...) , $C_p = 2.5R$, $C_v = 1.5R$

$$\Longrightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{2.5R}{1.5R} = 1.67$$

برای گازهای دو اتمی $\gamma = 1.4$ است.

برای گازهای چند اتمی ساده مثل (CO_2 , SO_2 , NH_3 , CH_4) ، $\gamma = 1.3$ است.

د) هر ایزو ترودیک : یک فرایند کلی است .

$U = Q - W$

$W = \int P\,dV$

$\Delta U = \int C_V\,dT$
$\Delta H = \int C_P\,dT$

چون گاز ایده‌آل است
این ۲ را می‌نویسیم

$Q = \Delta U + W \longrightarrow Q = \int C_V\,dT + \int P\,dV$

مثال : بر روی یک گاز ایده‌آل فرایندهای برگشت پذیر زیر انجام می‌شود

الف) از شرایط اولیه‌ی دمای $70°C$ و فشار $1\,atm$
گاز بطور آدیاباتیک تا $150°C$ متراکم می‌شود

ب) گاز از شرایط قبلی در فشار ثابت از دمای $150°C$ تا $70°C$ سرد می‌شود

ج) گاز بطور ایزوترمیم تا حالت اولیه‌اش منبسط می‌شود

مقادیر W و Q و ΔU و ΔH را برای هر ۳ فرایند و کل سیکل محاسبه کنید .
برای $\gamma = 1{,}67$ $\quad C_P = 2{,}5R \quad 1{,}5R = C_V$

حل :

$T_1 = 70°C$, $P_1 = 1\,atm$, $V_1 = 28{,}136\,lit$ $\xrightarrow{\text{آدیاباتیک}}$ $T_2 = 150°C$, $P_2 = 1{,}66\,atm$, $V_2 = 20{,}813\,lit$ $\longrightarrow$ $T_3 = 70°C$, $P_3 = P_2$ فشار ثابت, $V_3 = 16{,}94$ $\xrightarrow{\text{ایزوترم}}$

۳،۲۱۴

$\Delta U = C_v(T_۳ - T_۲) = ۱،۵\bar{R}(۳٤۳ - ۴۲۳) = -۹۹۸ \frac{J}{mol}$

$\Delta U = Q - W \longrightarrow -۹۹۸ = -۱٦٦۳ - W \Longrightarrow W = -٦٦۵ \frac{J}{mol}$

$W = RT \ln \frac{V_۴}{V_۳} = ۸،۳۱۴ \times ۳۴۳ \times \ln \frac{۲۸،۱۲۴}{۱٦،۹٤}$: حجم فرایند ایزوترم

$= ۱٤۹۵ J/mol$

$\Delta U = C_v(T_۴ - T_۳) = ۰$

$\Delta H = C_p(T_۴ - T_۳)$

$\Delta U = Q - W \longrightarrow Q = W = ۱٤۹۵ J/mol$

برای کل سیکل:

$\Delta U = U_۴ - U_۱ = ۰$

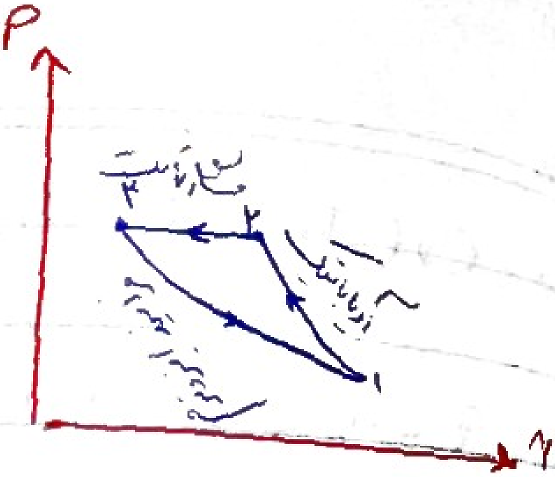
$\Delta H = H_۴ - H_۱ = ۰$

$W = -۹۹۸ - ٦٦۵ + ۱٤۹۵ = -۱٦۸ J/mol$

$Q = ۰ - ۱٦٦۳ - + ۱٤۹۵ = -۱٦۸ J/mol$

= چون ΔU باید صفر شود

(۱) ۳۷۳ ... ۶۴۷ (۱) ۳۷۳ ... ۲۱۶



ایزوترم → $\begin{cases} T_4 = T_3 = 70^\circ C = T_1 \\ P_4 = P_1 \\ V_4 = V_1 \end{cases}$

$P_1V_1 = nRT_1$ ، V_1 را محاسبه می‌کنیم: lit/atm

$1\times V_1 = 1\times 0.082 \times 343 \longrightarrow V_1 = 28.126$ lit

$Q = 0 \quad \Delta U = Q - W$

گاز ایده‌آل $\Delta U = C_v(T_2 - T_1) = 1.5\underbrace{R}_{8.314}(423 - 343) = 998\ J/mol$

$w = -998\ \frac{J}{mol}$

می‌دانیم: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1} \longrightarrow \frac{423}{343} = \left(\frac{28.126}{V_2}\right)^{(1.67-1)}$

$\longrightarrow V_2 = 20.183\ lit$ ~~$C_v = 1.5R$~~

$P_2V_2 = nRT_2 \longrightarrow P_2 \times 20.183 = 1\times 0.082 \times 423$

$\longrightarrow P_2 = 1.66\ atm$

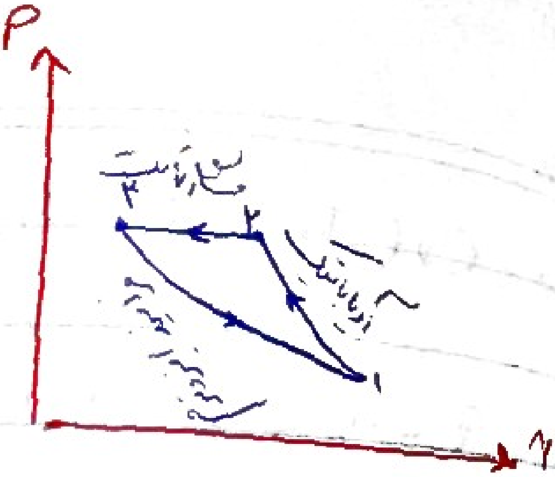
۲ ۳ فشار ثابت

$P_3V_3 = nRT$

$1.66 \times V_3 = 1\times 0.082 \times 343 \Longrightarrow V_3 = 16.94\ lit$

$\Delta H = Q_p = C_p(T_3 - T_2) = 2.5\underbrace{R}_{8.314}(343 - 423) = -1663\ \frac{J}{mol}$

۱ ۲۷۴ ۳۴۸ — ۱ ۳۷۰ ۲۱۵



ایزوترم →
$T_4 = T_3 = 70^\circ C = T_1$
$P_4 = P_1$
$V_4 = V_1$

$P_1 V_1 = nRT_1$ ، V_1 را حساب می‌کنیم: lit/atm

$1 \times V_1 = 1 \times 0.082 \times 343 \longrightarrow V_1 = 28.126$ lit

$Q = 0 \quad \Delta U = Q - W$

گاز ایده‌آل: $\Delta U = C_v(T_2 - T_1) = 1.5R(423 - 343) = 998$ J/mol ($R = 8.314$)

$W = -998 \frac{J}{mol}$

می‌دانیم: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1} \longrightarrow \frac{423}{343} = \left(\frac{28.126}{V_2}\right)^{(1.67-1)}$

$\longrightarrow V_2 = 20.183$ lit

~~$C_v = 1.5R$~~

$P_2 V_2 = nRT_2 \longrightarrow P_2 \times 20.183 = 1 \times 0.082 \times 423$

$\longrightarrow P_2 = 1.66$ atm

فشار ثابت

$P_3 V_3 = nRT$

$1.66 \times V_3 = 1 \times 0.082 \times 343 \Longrightarrow V_3 = 16.94$ lit

$\Delta H = Q_p = C_p(T_3 - T_2) = 2.5R(343 - 423) = -1663 \frac{J}{mol}$ ($R = 8.314$)

بررسی گازهای غیر ایده‌آل:

معادله واندروالس:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$ برای یک مول

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$ برای n مول

در معادله، ثابت های a و b مشخصه های گاز بخصوص هستند. عبارت $\frac{a}{V^2}$ برای اصلاح فشار گازهای حقیقی نسبت به گاز ایده‌آل در نظر گرفته شده است و ثابت b برای اصلاح حجم استفاده شده است.

علاوه بر معادلات حالت دیگری نیز برای گازهای حقیقی وجود دارد به نام معادله‌ی **ردلیش - کوانگ**

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} V (V + b)}$$

$$a = \frac{0.4278 R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0.0867 R T_c}{P_c}$$

قانون حالات متناظر یا اصل تطابق حالات:

گازها در فشارهای پایین و دماهای بالا رفتار گاز ایده‌آل را پیدا می‌کنند و میزان این امر نسبی است و از گازی به گاز دیگر فرق می‌کند، نمی‌توان گفت که مثلاً چون گاز شماره ۱ در فشار پایین رفتار ایده‌آل دارد پس ایده‌آل‌تر از گاز شماره ۲ است.

برای مقایسه‌ی گازها پارامترهایی به نام پارامترهای کاسته تعریف شده است.

فشار کاسته $= P_R = \frac{P}{P_c}$ حجم کاسته $= V_R = \frac{V}{V_c}$

دمای کاسته $= T_R = \frac{T}{T_c}$

به کمک پارامترهای کاسته می‌توان گازها را با هم مقایسه کرد. مثلاً اگر فشار کاسته‌ی گاز شماره ۱ یعنی P_R گاز شماره ۱ ← $(P_R)_1 = 0.25\ atm$ باشد و فشار کاسته‌ی گاز شماره ۲ یعنی $(P_R)_2 = 0.15\ atm$ باشد، پس می‌توان گفت گاز شماره‌ی ۲ ایده‌آل‌تر از گاز شماره ۱ است (رفتار ایده‌آل‌تری نسبت به گاز شماره ۱ دارد)

ترموشیمی

در این فصل، گرمای تحولات فیزیکی و واکنش‌های شیمیایی محاسبه می‌شود.
اگر واکنش در حین انجام گرما جذب کند، q مثبت و ΔH مثبت است و در فشار ثابت $q_p = \Delta H$ (به این واکنش گرماگیر یا اندوترمیک گفته می‌شود، $\Delta H > 0$)

اما اگر واکنش چنین ای گرما از دست بدهد Q منفی و ΔH هم منفی است چنین واکنش را گرمازا یا اگزوترمیک می‌گویند.

آنتالپی یا گرمای تشکیل:

طبق تعریف، گرمای تشکیل یک ترکیب شیمیایی مقدار گرمایی است که در اثر واکنش شیمیایی تولید می‌شود. و طبق آن ترکیب از عناصر سازنده‌اش به وجود آید. مثلاً گرمای تشکیل CO_2 عبارت است از گرمای حاصل از واکنش زیر:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + Q$$

گرمای تشکیل را با Q_f (formation) نشان می‌دهیم و آنتالپی تشکیل را با ΔH_f نشان می‌دهیم

گرمای تشکیل عناصر صفر است.

گرماهای تغییر فاز:

گرمای نهان ذوب: گرمایی است که یک مول ماده در دمای ذوب جذب می‌کند تا ذوب شود و با ΔH_m نشان داده می‌شود.

گرمای نهان تبخیر: " " " " " تا در دمای تبخیر، تبخیر شود و با ΔH_v نشان داده می‌شود.

گرمای نهان انجماد:

گرمای نهان تصعید:

گرمای تغییر آلوتروپی: گرمایی که یک مول از ماده می‌گیرد تا از یک آلوتروپی به آلوتروپی دیگر تبدیل شود.

آلوتروپی: بعضی عناصر (فلزات) با تغییر دما ساختار کریستالی‌شان تغییر می‌کند به اصطلاح گفته می‌شود این فلزات آلوتروپیک هستند. مثلاً Fe از دمای محیط تا ۹۰۰°C ساختار BCC دارد از ۹۰۰ تا حدود ۱۴۰۰ ساختار FCC دارد و از این دما تا ذوب آن دوباره ساختار BCC پیدا می‌کند. به عبارتی Fe، آلوتروپی‌های مختلفی دارد.

شرایط استاندارد: برای گازها فشار ۱atm، برای جامدات و مایعات خالص بودن. اگر بالای یک نماد ترمودینامیکی علامت صفر (۰) باشد به معنای شرایط استاندارد است. مثلاً $\Delta H^0_f(CO_2)$ یعنی آنتالپی تشکیل CO_2 در شرایط استاندارد.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + q$$

یعنی اگر یک مول کربن خالص با یک مول اکسیژن در فشار ۱atm واکنش دهد و CO_2 با فشار ۱atm تولید کند، مقدار گرمایی که آزاد می‌کند گرمای تشکیل استاندارد CO_2 نام دارد.

اصولاً گرمای تشکیل استاندارد را در دمای 25°C یا 298K گزارش می‌کنند اما طور کلی دما جزء شرایط استاندارد محسوب نمی‌شود. برای ترکیبات مختلف گرمای تشکیل در دمای 298K در کتاب‌های مرجع ترمودینامیکی وجود دارد.

ظرفیت گرمایی: روابط تجربی - رابطه‌های مختلفی برای محاسبه‌ی ظرفیت گرمایی برحسب دما وجود دارد.

مثلاً $C_p = a + bT + cT^{-2}$ ، پارامترهای a و b و c تابع ۲ چیز است:

۱- نوع ماده

۲- حالت ماده

نکته: محاسبه‌ی گرمای مبادله شده در تحولات فیزیکی و شیمیایی مختلف تحت شرایط استاندارد و فشار ثابت:

① محاسبه‌ی گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مجموعه‌ی خالص A از T_1 به T_2 بدون تغییر فاز و بدون واکنش شیمیایی:

$$A(T_1) \xrightarrow{q_p = ?} A(T_2)$$

$$q_p = \Delta H$$

$$dH = C_p dT \xrightarrow{\text{انتگرال}} \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(A)\, dT$$

مثال: می‌خواهیم دمای ۱ مول سرب را از 300K به 400K در فشار ثابت افزایش دهیم. چقدر گرما لازم است؟

حل:

$$Pb(300) \xrightarrow{q_p = ?} Pb(400)$$

$$\Delta H = q_p = \int_{300}^{400} C_p(Pb)\, dT$$

$$C_p(Pb) = 5{,}63 + 2{,}35 \times 10^{-3}\, T$$

$$\Delta H = \int_{300}^{400} (5.63 + 2.35 \times 10^{-3} T)\, dT$$

$$\Delta H = 5.63\, T \Big|_{300}^{400} + \frac{2.35 \times 10^{-3}\, T^2}{2} \Big|_{300}^{400}$$

$$\Delta H = 5.63\,(400 - 300) + \frac{2.35 \times 10^{-3}}{2}\,(400^2 - 300^2)$$

۲) محاسبه‌ی گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای مجموعه‌ی A از T_1 به T_2 همراه با تغییر فاز ؟

$$A_S(T_1) \xrightarrow{\Delta H = ?} A_L(T_2)$$

S ← solid جامد   L ← Liquid حالت مایع

(نقطه ذوب ↓ T_m)

$$A_S(T_1) \xrightarrow{\Delta H_1} A_S(T_m) \xrightarrow{\Delta H_m} A_L(T_m) \xrightarrow{\Delta H_2} A_L(T_2)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_m + \Delta H_2$$

چون تغییر آنتالپی تابع حالت است و نه تابع مسیر عبارات فوق را می‌توانیم بنویسیم.

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_m} C_p(A_S)\, dT$$

ΔH_m : گرمای نهان ذوب

$$\Delta H_2 = \int_{T_m}^{T_2} C_p(A_L)\, dT$$

مثال ۵: می‌خواهیم دمای سرب را از ۴۰۰K به ۷۰۰K برسانیم. چقدر گرما نیاز داریم؟

$$Pb_s^{400} \longrightarrow Pb_l^{700}$$

$$Cp(Pb)_s = 5.63 + 2.33\times10^{-3}T \left(\frac{Cal}{mol\,K}\right) \quad 298 \leq T \leq 600$$

$$T_m(Pb) = 600K$$

$$Cp(Pb)_l = 7.75 - 0.74\times10^{-3}T \left(\frac{Cal}{mol\,K}\right) \quad 600 \leq T \leq 1200$$

$$\Delta H_m(Pb) = 6013.95 \ \frac{Cal}{mol\,k}$$

$$Pb_s^{400} \xrightarrow{\Delta H_1} Pb_s^{600} \xrightarrow{\Delta H_m} Pb_l^{600} \xrightarrow{\Delta H_2} Pb_l^{700}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_m + \Delta H_2$$

$$\Delta H = \int_{400}^{600} Cp(Pb)_s\,dT + \Delta H_m(Pb) + \int_{600}^{700} Cp(Pb)_l\,dT$$

$$\Delta H = \int_{400}^{600} (5.63 + 2.33\times10^{-3}T)\,dT + 6013.95 + \int_{600}^{700} (7.75 - 0.74\times10^{-3}T$$

مثال: تغییر آنتالپی واکنش زیر در شرایط استاندارد و دمای $25^\circ C$ چه مقدار گرما جذب یا تولید می‌شود؟

حل:

$$Fe_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

$$\Delta H^{\circ 298}_{\text{واکنش}} = \Delta H^{\circ}_{f,298}(Al_2O_3) + 2\Delta H^{\circ}_{f,298}(Fe) - \Delta H^{\circ}_{f,298}(Fe_2O_3) - 2\Delta H^{\circ}_{f,298}(Al)$$

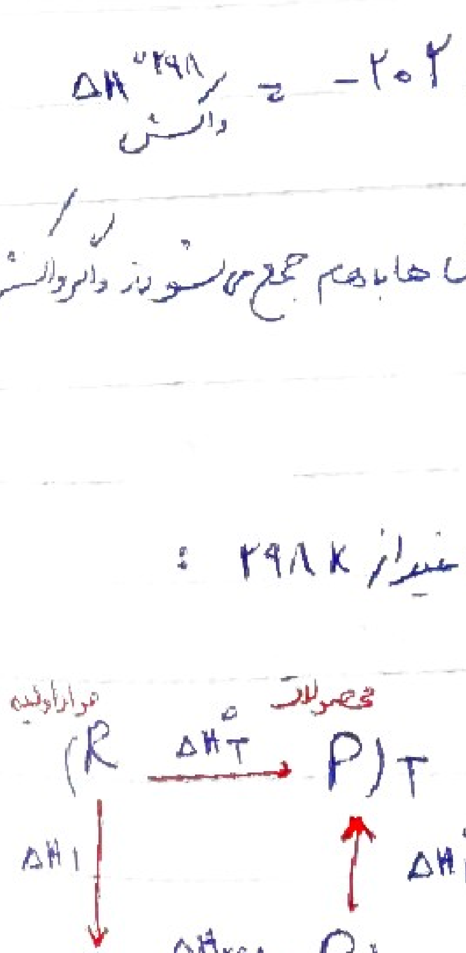
$$\Delta H^{\circ 298}_{\text{واکنش}} = -399.1 + 0 - (-196.5) - 0$$

$$\Delta H^{\circ 298}_{\text{واکنش}} = -202.6 \ kCal$$

نکته: اگر چند واکنش شیمیایی را باهم جمع کنیم ΔH واکنش‌ها باهم جمع می‌شوند و اگر واکنش را معکوس کنیم، ΔH آن واکنش قرینه می‌شود.

★ ② محاسبه‌ی گرمای واکنش‌های شیمیایی در دماهای غیر از $298K$:

به دلیل اینکه تغییر آنتالپی تابع مسیر نیست:



$$\Delta H^{\circ}_{T} = \Delta H_1 + \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta H^{\circ}_{2}$$

قانون هس : ΔH°_{298}

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{T}^{298} Cp(R)\, dT$$

$$\Delta H^\circ_2 = \int_{298}^{T} Cp(P)\, dT$$

$$\Delta H^\circ_T = \int_{T}^{298} Cp(R)\, dT + \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} Cp(P)\, dT$$

مثال : تغییر آنتالپی استاندارد واکنش زیر را در 1000K محاسبه کنید.

داده‌های مسئله :

$\Delta H^\circ_{f,298}(PbO) = -52400\ \frac{cal}{mol}$

$Cp(Pb)_s = 5.63 + 2.35\times10^{-3}T$ (298-600)

$T_m(Pb) = 600K$

$Cp(Pb)_l = 7.75 - 0.74\times10^{-3}T$ (600-1200)

$Cp(PbO) = 9.05 + 6.4\times10^{-3}T$ (298-1000)

$Cp(O_2) = 7.16\times10^{-3}T - 0.4\times10^{5}T^{-2}\ \frac{cal}{mol}$

$\Delta H_m(Pb) = 6012.95\ \frac{cal}{mol}$

$$(Pb + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta H^\circ_{1000}=?} PbO)_{1000}$$

$$\Delta H^\circ_1 \downarrow \qquad\qquad \uparrow \Delta H^\circ_2$$

$$(Pb + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta H^\circ_{298}} PbO)_{298}$$

$$\Delta H^\circ_{1000} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_{298} + \Delta H^\circ_2$$

حل :

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{1000}^{298} (Cp(Pb) + \tfrac{1}{2}Cp(O_2))\, dT \quad (1)$$

$$\Delta H^\circ_1 = \int_{1000}^{600} (Cp^l(Pb) + \tfrac{1}{2}Cp(O_2))\, dT - \Delta H_m + \int_{600}^{298} (Cp(Pb)_s + \tfrac{1}{2}Cp(O_2))\, dT$$

انتگرال جملی — گرمای نهان انجماد

$$\Rightarrow {}_1Q_2 = m\Big[\underbrace{(u_2 + P_2 v_2)}_{h_2} - \underbrace{(u_1 + P_1 v_1)}_{h_1}\Big]$$

$${}_1Q_2 = m(h_2 - h_1)$$

جلسه ۷

ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت و فشار ثابت:

تعریف کلی گرمای ویژه بصورت زیر است:

مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای حجم واحد ماده به اندازه 1°

اما در تعریف دقیق تر باید بدانیم گرما تابع مسیر ترمودینامیکی است. بنابراین دو گرمای ویژه تعریف می‌شود. یکی در فشار ثابت و دیگری در حجم ثابت:

در بحث ظرفیت گرمایی تابع حالت فیزیکی ماده نیست و ظرفیت گرمایی تابع دما نیز می‌باشد.

طبق قانون اول ترمودینامیک گرمای مستقل شده تعریف خواهد با صرف نظر از تغییرات انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\delta Q - \delta w = du$$

$$\left.\begin{array}{l} \delta Q = du + \delta w \\ \text{می‌دانیم} \quad \delta w = p\,dv \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{\delta Q = du + p\,dv} \quad (1)$$

هنگامی که واکنش دهنده ها را از دمای ۱۰۰۰ تا ۲۹۸ کلوین سرد می کنیم، سرب در این فاصله ی دمایی تغییر فاز می دهد بنابراین انتگرال ۱ را بصورت معادله ی ۲ در می آوریم یعنی ابتدا واکنش دهنده ها را از ۱۰۰۰ تا ۶۰۰ سرد می کنیم که در این حالت سرب مذاب است در دمای ۶۰۰ سرب را منجمد می کنیم برای منجمد کردن سرب مذاب دما باید گرمای نهان انجماد به انتگرال منفی علامت جمع می شود (گرمای نهان انجماد برابر با منفی گرمای نهان ذوب است) سپس واکنش دهنده ها را از دمای ۶۰۰ به دمای ۲۹۸ کلوین می بریم که در این فاصله ی دمایی سرب جامد است.

$$\Delta H_1^\circ = \int_{1000}^{600} \left((7.75 - 0.74\times10^{-3}T) + \frac{1}{2}(7.14\times10^{-3}T - 0.4\times10^{5}T^{-2}) \right) dT$$

$$-6013.95 + \int_{600}^{298} \left((5.63 + 2.25\times10^{-3}T) + \frac{1}{2}(7.14\times10^{-3}T - 0.4\times10^{5}T^{-2}) \right) dT$$

$$\Delta H_1^\circ = 7.75(600-1000) - \frac{0.74\times10^{-3}}{2}(600^2-1000^2) + \frac{1}{4}\times 7.14\times10^{-3}$$

اول صفحه

$$(600^2-1000^2) + \frac{0.4\times10^{5}}{2}(600^{-1}-1000^{-1})$$

$$-۶۰۱۳٫۹۵ + ۵٫۶۳(۲۹۸ - ۶۰۰) + \frac{۲٫۳۵ \times ۱۰^{-۳}}{۲}(۲۹۸^{۲} - ۶۰۰^{۲})$$

$$+ \frac{۱}{۴} \times ۷٫۱۴ \times ۱۰^{-۳}(۲۹۸^{۲} - ۶۰۰^{۲}) + \frac{۰٫۴ \times ۱۰^{۵}}{۲}(۲۹۸^{-۱} - ۶۰۰^{-۱})$$

$$\Delta H^{\circ}_{۲۹۸} = \Delta H^{\circ}_{f,۲۹۸}(PbO) - \Delta H^{\circ}_{f,۲۹۸}(Pb) - \frac{۱}{۲}\Delta H^{\circ}_{f,۲۹۸}(O_{۲})$$

$$\Delta H^{\circ}_{۲۹۸} = -۵۲۴۰۰ \ \frac{cal}{mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{۲} = \int_{۲۹۸}^{۱۰۰۰} Cp(PbO)\, dT = \int_{۲۹۸}^{۱۰۰۰} (۹٫۰۵ + ۶٫۴ \times ۱۰^{-۳} T)\, dT$$

$$= ۹٫۰۵(۱۰۰۰ - ۲۹۸) + \frac{۶٫۴ \times ۱۰^{-۳}}{۲}(۱۰۰۰^{۲} - ۲۹۸^{۲}) = B$$

جلسه ۶ —

قانون دوم ترمودینامیک: سیستم ها معمولاً یا در حالت اولیه که هستند باقی می‌مانند که به این حالت تعادل گفته می‌شود یا بصورت خودبه‌خود تحول پیدا می‌کنند (حالت خودبه‌خودی) بنابراین عملاً سیستم ها یا در حالت تعادل هستند و یا در حالت تحول خودبه‌خودی جهت رسیدن به حالت تعادل. هرچه سیستم از حالت تعادل دورتر باشد تحول خودبه‌خودتر است یعنی درجه خودبه‌خودی بیشتر است.

فرایند ریورسیبل (حالت تعادل): وقتی یک سیستم به گونه‌ای متحول شود که هر لحظه اختلاف سیستم با حالت تعادلی بسیار کوچک باشد و با یک تغییر جزئی بتوان جهت تحول را عکس نمود، تحول تعادلی یا ریورسیبل نام دارد.

تعریف تابع آنتروپی: تابع آنتروپی معیاری از خودبه‌خودی فرایند هاست، تابع آنتروپی از دو دیدگاه بررسی می‌شود:

۱) از دید میکروسکوپی یا جنبه آمار و احتمالات: آنتروپی را معیاری از بی‌نظمی و پراکندگی سیستم در مقیاس اتمی توصیف می‌کنند. در این دیدگاه هرچه احتمال وقوع یک پدیده بالاتر باشد آنتروپی آن بیشتر است.

۲) از جنبه ماکروسکوپی یا ترمودینامیک کلاسیک:

تغییرات آنتروپی مساوی $\frac{q}{T}$ است

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad \text{یا} \quad dS = \frac{dq}{T}$$

حل:

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_v}{T_b} = \frac{40670}{373} = 109\ J/K$$

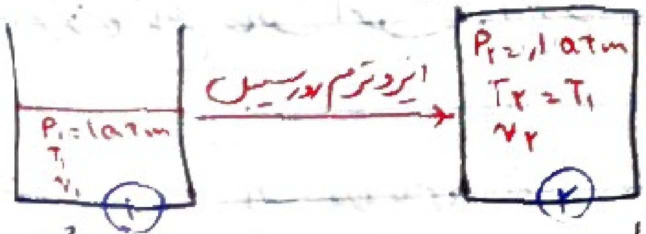
(T_b ← دمای جوش)

$$\Delta S_{محیط} = \frac{-q_v}{T} = -\frac{40670}{373} = -109\ J/K$$

$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{محیط} = 0 \Leftarrow$$ تحول رورسیبل است

$$H_2O(l) \underset{1atm}{\overset{100^\circ C}{\rightleftharpoons}} H_2O(g)$$

مثال: یک مول گاز ایده‌آل به صورت ایزوترم رورسیبل و غیر رورسیبل از فشار 1atm تا فشار 0.1 atm منبسط می‌شود و تغییرات آنتروپی سیستم و محیط را در این تحول محاسبه کنید.



برای گازهای ایده‌آل $dU = C_v dT$

T ثابت $\longrightarrow \Delta U = 0$

قانون اول ترمودینامیک $q_{rev} = w_{rev} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$P_1V_1 = nRT \longrightarrow P_1V_1 = P_2V_2$$

$$P_2V_2 = nRT \qquad 1 \times V_1 = 0.1\ V_2 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = 10$$

$$q_{rev} = RT \ln 10$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{RT \ln 10}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = \underset{1.986}{R} \ln 10 = 4.572\ \frac{cal}{k}$$

قانون دوم ترمودینامیک : $\Delta S_{sys} + \Delta S_{\text{محیط}} = 0 \Longrightarrow \Delta S_{\text{محیط}} = -4.572$

[…] ایزوترم غیر رورسیبل : به دلیل اینکه آنتروپی تابع حالت است و نه تابع مسیر و نقاط ابتدایی و انتهایی […]
[…]یک ایزوترم رورسیبل و ایزوترم غیر رورسیبل بر هم منطبق هستند بنابراین
[…] حالت رورسیبل برابر است با ΔS_{sys} در حالت غیر رورسیبل.

$$(\Delta S_{sys})_{\text{غیر رورسیبل}} = (\Delta S_{sys})_{\text{رورسیبل}} = 4.572\ \frac{cal}{k}$$

ب

ΔS محیط برای تحول ایزوترم رورسیبل با ΔS محیط برای تحول ایزوترم غیر رورسیبل […] می‌کند

[…] غیر رورسیبل برای محاسبه‌ی کار به جای P_{ext} ، P_2 (نهایی) را قرار می‌دهیم.

کار ایده‌آل در تحول ایزوترم $\Delta U = 0$

$$q_{irr} = W_{irr} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex}\, dV = \int_{V_1}^{V_2} P_2\, dV = P_2 (V_2 - V_1)$$

$$= 0.1\,(10V_1 - V_1) = 0.9 […]$$

$P_1 V_1 = nRT \longrightarrow q_{irr} = 0.9RT$

($P_1 = 1$, $n = 1$)

$$\Delta S_{\text{محیط غیر برگشت‌پذیر}} = \frac{q_{irr}}{T} = \frac{0.9RT}{T} = 0.9R = 1.7874 \frac{cal}{K}$$

($R = 1.986$)

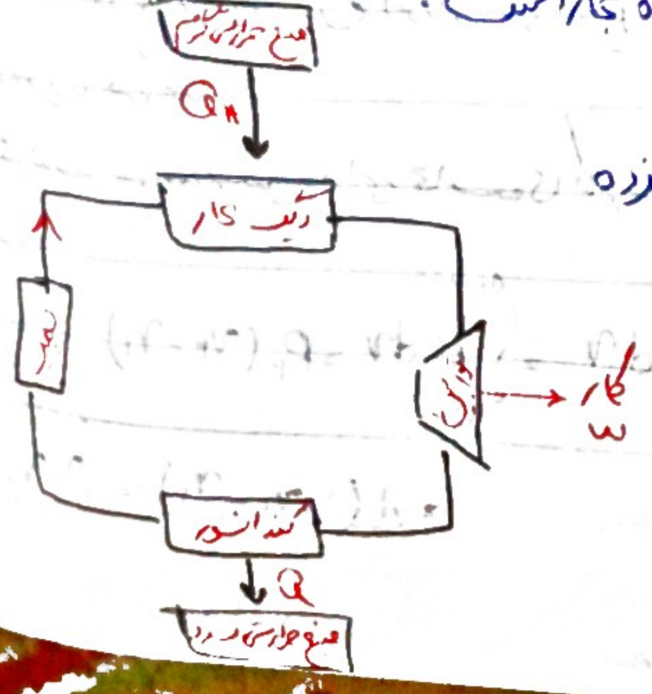
طبق قانون دوم ترمودینامیک: $\Delta S_{sys} + \Delta S_{\text{محیط}} = 4.572 + 1.7874 > 0$

پس تحول خود به خود انجام می‌شود.

ماشین های حرارتی: ۱) موتور حرارتی ۲) یخچال یا پمپ حرارتی

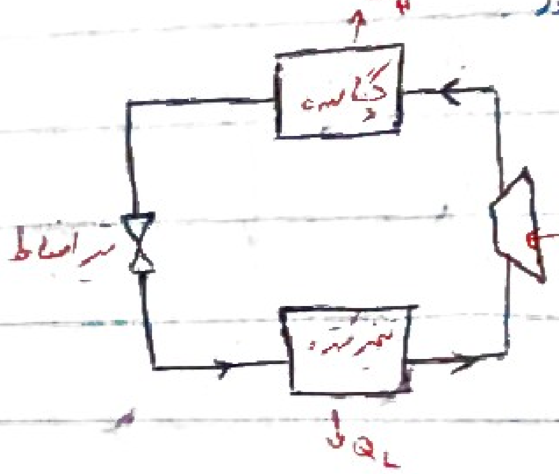
۱) موتور حرارتی سیستمی است که می‌تواند انرژی گرمایی را به کار تبدیل کند و یا سیستمی است که در یک سیکل کار می‌کند و مقدار خالص حرارت و کاری مثبت است.

مثالی از یک موتور حرارتی یک نیروگاه ساده بخار است.



$$\eta_{\text{بازده}} = \frac{\text{انرژی تولید شده}}{\text{انرژی مصرف شده}} = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

یخچال یا پمپ حرارتی: سیستمی است که حرارت را از منبع با درجه حرارت پایین به منبع با دمای بالا منتقل می‌کند به شرطی که باید کار روی سیستم انجام شود.



اهم

$$\beta = \text{ضریب اثر یخچال} = \frac{\text{انرژی تولید شده}}{\text{انرژی مصرف شده}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L}$$

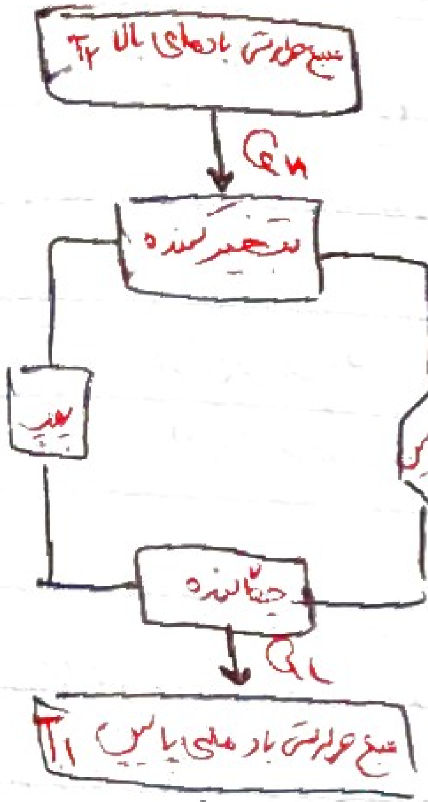
بیان‌ها اصل دوم ترمودینامیک:

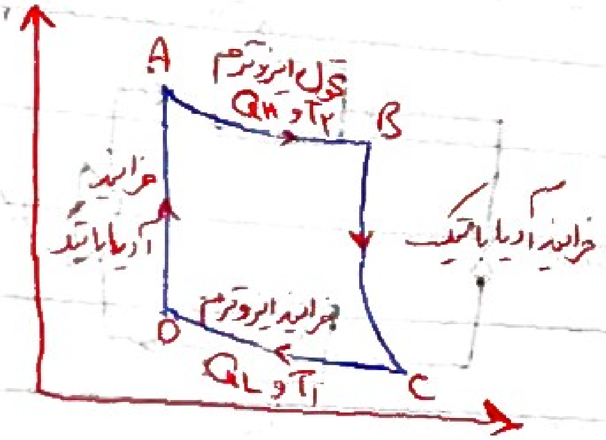
بیان کلوین: ممکن نیست ماشین گرمایی بسازیم که طی یک یا چند سیکل گرما را از یک منبع بگیرد و تماماً آن را به کار تبدیل کند بدون اینکه با یک منبع سرد تبادل گرما داشته باشد. بنابراین هیچ ماشین حرارتی ۱۰۰٪ نیست.

بیان کلازیوس: ممکن نیست ماشینی بسازیم که طی یک یا چند سیکل مقداری گرما از یک منبع سرد بگیرد و به یک منبع گرم منتقل کند بدون آنکه مقداری کار به گرما تبدیل شود.

طبق اصل دوم ترمودینامیک بازده همه‌ی ماشین‌های حرارتی زیر ۱۰۰٪ است. سؤالی که مطرح است این است که کاراترین سیکلی که می‌توان داشت چیست؟؟ سیکل کارنو

سیکل کارنو:





در سیکل کارنو تمام فرایندها برگشت پذیر هستند. یک سیال فعال مثل آب خالص در تبخیر کننده طی یک تحول ایزوترم از حالت مایع به بخار تبدیل می‌شود. دمای سیال فعال به مقدار ناچیزی از دمای منبع حرارتی کمتر است. در توربین طی یک فرایند آدیاباتیک دمای سیال فعال از دمای منبع با دمای بالا (T_2) به دمای منبع با دمای پایین (T_1) افت می‌کند. در فرایند بعد حرارت از سیال فعال به منبع با درجه حرارت پایین منتقل می‌شود طی یک فرایند ایزوترم و در فشار ثابت. تراکم آدیاباتیک بخار به مایع تبدیل می‌شود و به نقطه‌ی ابتدا بر می‌گردد.

$$W_{\text{سیکل}} = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_H = R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}}{R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

مثال ۱: موتور حرارتی را در نظر بگیرید که 1MW حرارت دریافت می‌کند و مقداری حرارت را به محیط دفع می‌کند. منبع حرارتی بالا در دمای $550^\circ C$ قرار دارد. کار تولیدی 450kW است. می‌خواهیم بدانیم چه مقدار انرژی به محیط منتقل و تلف می‌شود و کار ماکسیمم که این موتور حرارتی می‌تواند تولید کند چقدر است؟ این مقدار را با نتایج حاصل از موتور حرارتی کارنو که بین همان ۲ منبع کار می‌کند، پیدا کنید.

منبع حرارتی با دمای بالا
$T_2 = 550^\circ C = 823 K$

$\downarrow Q_H = 1MW$

موتور حرارتی $\longrightarrow W = 450 kW$

$\downarrow Q_L$

منبع حرارتی با دمای پایین
$T_1 = 300 K$

$$Q_L = Q_H - W = 1m - 450 = 550$$

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{450}{1m} = 0/45 = 45\%$$

بازده ماشین چهل و پنج درصد ۴۵٪ است.

اگر این ماشین در سیکل کارنو کار کند:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{300}{823} = 0/64 = 64\%$$

بازده ۶۴٪ می‌شود

$$\eta = \frac{W}{Q_H} \longrightarrow 0/64 = \frac{W}{1m} \longrightarrow W = 640 kW$$

$$Q_L = W - Q_H = 1m - 640 = 360 kW$$

قانون سوم ترمودینامیک: آنتروپی هر ماده‌ی همگن در حالت تعادل داخلی در صفر مطلق (صفر کلوین) صفر است

شرط اصلی

همگن